

4/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003672322

WPI Acc No: 1983-32291K/198314

Zirconium methacrylate cpds. - used as crosslinker in free radical polymerisation of vinyl monomers

Patent Assignee: ROEHM GMBH (ROHG)

Inventor: BESECKE S; GANZLER W; SCHRODER G

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3137840	A	19830331	DE 3137840	A	19810923	198314 B
DE 3137840	C	19890406				198914

Priority Applications (No Type Date): DE 3137840 A 19810923

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3137840	A		11		

Abstract (Basic): DE 3137840 A

Zr methacrylate (I) of the formula $(Zr)_4(MAS)_{10}(O)_2(X)_2(H_2O)_{2-4}$ is new (in which (MAS) is the methacrylic acid anion and the X gps. are the same or different OH, alkoxyl, halogen and/or carboxylate anions). (Pref. in (I), X is a methacrylate or OH anion). (I) are specified as crosslinkers in the prodn. of crosslinked vinyl polymers by free radical polymerisation of vinyl monomers. They can be produced easily from readily available starting materials and are of definite compsn., independent of variations in the method of prodn. They can crystallise and can be purified by recrystallisation, dissolve smoothly in organic solvents, do not change during storage and develop high crosslinking power in polymerisation.

Derwent Class: A60; E12

International Patent Class (Additional): C07C-051/41; C07C-057/04;

C08F-004/16; C08J-003/24

?

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3137840 C2

⑳ Aktenzeichen: P 31 37 840.4-42
㉑ Anmeldetag: 23. 9. 81
④③ Offenlegungstag: 31. 3. 83
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 4. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C07 C 57/04
C07 C 51/41
C08 J 3/24
C08 F 4/16

DE 3137840 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:

Besacke, Siegmund, Dipl.-Chem. Dr., 6100
Darmstadt, DE; Schröder, Günter, Dipl.-Chem. Dr.,
6105 Ober-Ramstadt, DE; Gänzler, Wolfgang,
Dipl.-Chem. Dr., 6100 Darmstadt, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 7 55 558
US 25 97 721
US 25 02 411
EP 27 857

BLUMENTHAL, W.: The Chemical Behavior of
Zirkonium, 1958, 312-9;

⑤④ Kristallines Zirkonmethacrylat, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Vernetzungsmittel

DE 3137840 C2

Patentansprüche

1. Kristallines Zirkonmethacrylat der allgemeinen Formel $Zr_4(MAS)_{10}O_2X_2(H_2O)_2-4$, worin (MAS) das Anion der Methacrylsäure und X gleiche oder verschiedene Anionen aus der Gruppe Hydroxid, Alkoxid, Halogenid und Carboxylat ist.
2. Zirkonmethacrylat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Anion der Methacrylsäure oder ein Hydroxid anion ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Zirkonmethacrylat nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zumindest in der Wärme säurelösliche Zirkonverbindung in einem flüssigen organischen Medium, welches ein Lösungsmittel für das Reaktionsprodukt ist, mit mehr als der stöchiometrischen Menge Methacrylsäure umsetzt und — gegebenenfalls nach Abdestillieren zumindest eines Teils des flüssigen Mediums — das kristallin abgeschiedene Zirkonmethacrylat von der flüssigen Phase abtrennt.
4. Verwendung von Zirkonmethacrylat nach den Ansprüchen 1 und 2 als Vernetzungsmittel bei der Herstellung vernetzter Vinylpolymerisate durch radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Zirkonmethacrylat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung als Vernetzungsmittel bei der Herstellung vernetzter Vinylpolymerisate durch radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren.

Es ist bekannt, daß das vierwertige Zirkon mit Carbonsäuren komplexartige Salze bilden kann, in denen es mit ein, zwei, drei oder vier Carbonsäureresten verbunden ist. Die schrittweise Bildung solcher Komplexsalze beschreibt W. Blumenthal in "The Chemical Behavior of Zirkonium" (1958), S. 312—319. Charakteristisch für diese Salze ist erstens ihre Neigung zur Bildung von mehrkernigen Komplexen bzw. Oligomeren, in denen die Zirkonatome von sechs Sauerstoffatomen umgeben sind, zweitens ihre Unfähigkeit zu kristallisieren, die auf die Bildung chemisch unheitlicher Gemische zahlreicher Oligomere zurückzuführen ist, und drittens ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Eigenschaften der Komplexsalze hängen in unübersichtlicher Weise von den Säureanionen und von den zu ihrer Herstellung eingesetzten Zirkonverbindungen ab und ändern sich beim längeren Lagern. Zirkoncarbonat bildet mit Ameisen- und Essigsäure lösliche Komplexsalze, nicht dagegen mit Propionsäure. Aus Zirkontetrachlorid lassen sich mit verschiedenen Carbonsäuren in der Hitze lösliche Tetracarboxylate herstellen, aus deren Lösungen sich beim längeren Stehen kleine Mengen an luftempfindlichen Kristallen abscheiden. Die Instabilität der Tetracarboxylate wird auch von C. C. Bradley und P. Thornt in "Comprehensive Inorganic Chemistry" (1973) S. 462 beschrieben.

Bei der Umsetzung von Zirkonestern mit Carbonsäuren entstehen nach GB-PS 7 55 558 oligomere Komplexverbindungen mit 0,4 bis 1,5 Säureresten je Mol Zirkon. Es sind ölige bis feste, nichtkristalline Produkte von wenig definierter Zusammensetzung.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, Zirkonkomplexsalze von ungesättigten Säuren, wie Methacrylsäure, herzustellen und die Komplexbildungsfähigkeit des Zirkons zur Herstellung von vernetzten Polymeren auszunützen. Nach US-PS 25 97 721 wird ein Zirkonmethacrylat hergestellt, worin das Verhältnis von Zirkonatomen zu den Säureresten zwischen 1 : 1 und 10 : 1 liegt. Es wird beim Stehen durch fortschreitende Komplexbildung und Polymerisation bald unbrauchbar und wird vorzugsweise unmittelbar nach der Herstellung als Haftvermittler für die Herstellung von Überzugsmitteln eingesetzt.

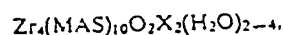
Aus der US-PS 25 02 411 ist ein Zirkonylmethacrylat der Formel $ZrO(MAS)_2$ bekannt, wobei (MAS) das Anion der Methacrylsäure bedeutet. Es wird in einem vielstufigen Arbeitsgang aus Zirkonylchlorid-octahydrat und Natriummethacrylat unter Einwirkung eines Entwässerungsmittels, wie wasserfreies Natriumsulfat, in einem organischen Lösungsmittel hergestellt. Nach mehreren Filtrations- und Reinigungsstufen wird die organische Lösung des Zirkonylmethacrylats eingetrocknet und hinterläßt ein sprödes, glasiges Material von geringer Reinheit. Wegen der benötigten Ausgangs- und Hilfsstoffe und der zahlreichen Verfahrensstufen ist das Zirkonylmethacrylat verhältnismäßig teuer.

Die Eigenschaften dieses Komplexsalzes hängen, wie die der meisten Zirkonkomplexsalze, in schwer überschaubarer Weise von den Herstellungsbedingungen ab. Es ist daher schwierig, ein solches Komplexsalz in gleichbleibender Qualität herzustellen.

In der Europäischen Patentanmeldung 27 857 wird die Verwendung von Zirkon (IV)-methacrylat als Vernetzungsmittel bei der Polymerisation von Vinylmonomeren beschrieben. Dabei wird jedoch kein kristallisiertes Salz von definierter Zusammensetzung eingesetzt.

Es war die Aufgabe der Erfindung, ein neues Zirkonmethacrylat zu finden, das aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen auf einfache Weise herstellbar ist, eine definierte, von Zufälligkeiten des Herstellungsverfahrens unabhängige Zusammensetzung hat, kristallisationsfähig und durch Umkristallisieren zu reinigen ist, in organischen Lösungsmitteln glatt löslich ist, beim Lagern unverändert bleibt und beim Polymerisieren eine hohe Vernetzungsfähigkeit entfaltet.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe durch ein Zirkonmethacrylat der Formel



worin (MAS) das Anion der Methacrylsäure und X gleiche oder verschiedene Anionen aus der Gruppe Hydroxyl, Alkoxyl, Halogen oder Carboxylat, insbesondere (MAS), sind, gelöst wird. Die Formel entspricht der Bruttozusammensetzung und soll nicht zum Ausdruck bringen, daß es sich um einen vierkernigen Komplex handelt, wenn auch eine solche Struktur nicht unwahrscheinlich ist. Die Verbindungen, in denen X Hydroxyl- und/oder

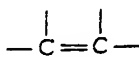
(MAS)-Anionen sind, sind bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Überraschenderweise entstehen Komplexsalze dieser Formel in kristalliner Form aus Lösungen, die Zirkon und Methacrylsäure in Molverhältnissen von 1 : >2,5 enthalten. Die Bildung dieser Verbindung ist von der Natur der eingesetzten Zirkonverbindung wenig abhängig, sofern sie hinreichend reaktionsfähig ist. Ebenso übt die Größe des Methacrylsäureüberschusses keinen entscheidenden Einfluß auf die Zusammensetzung des entstehenden Komplexsalzes aus. Zwar ist das Herstellungsverfahren nicht ohne Einfluß auf den Gehalt an gebundenem Wasser und Anionen X, jedoch ist die Schwankungsbreite der Eigenschaften deutlich geringer als bei anderen Zirkonmethacrylaten. Dies gilt vor allem für das Verhältnis Zr : (MAS), das für die Vernetzungseigenschaften wesentlich ist. Die Zahl der Methacrylate je 4 Zirkonatome sinkt nicht unter 9,5 und kann, wenn X = (MAS) ist, bis auf 12 ansteigen. Die Eigenschaften ändern sich beim Lagern umso weniger, je höher die Reinheit ist. Die Fähigkeit zur Kristallisation ist als Voraussetzung für die Reinigung durch Umkristallisieren von großer Bedeutung für die gleichbleibenden Eigenschaften und die Lagerfähigkeit.

Diese für ein Zirkonmethacrylat ungewöhnlichen und unerwarteten Eigenschaften machen die neuen Verbindungen zu einem wertvollen Hilfsmittel bei der Herstellung vernetzter Vinylpolymerisate durch radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren. In kristallisierter Form sind sie nahezu unbegrenzt ohne Eigenschaftsänderung lagerfähig. Aufgrund der konstanten Zusammensetzung und Vernetzungskraft können sie zuverlässig dosiert und in der Mehrzahl der technisch wichtigen Vinylmonomeren klar gelöst werden.

Zur Herstellung wird eine zumindest in der Wärme säurelösliche Zirkonverbindung eingesetzt. Das leicht zugängliche und billige basische Zirkoncarbonat ist das bevorzugte Ausgangsmaterial. Es wird mit mehr als der stöchiometrischen Menge Methacrylsäure umgesetzt. Vorzugsweise werden je Mol Zirkon 2,6 bis 4 Mol Methacrylsäure eingesetzt, jedoch kann diese Obergrenze auch überschritten werden. Die Umsetzung wird bevorzugt in der Wärme, z. B. bei 35 bis 120°C in einem organischen Lösungsmittel, in dem das entstehende Komplexsalz löslich ist, durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen z. B. Toluol, Benzol, Dichlormethan, Chloroform, Methylacetat und Methylmethacrylat in Betracht. Die Menge des Lösungsmittels wird vorzugsweise so groß gewählt, daß eine 10- bis 70prozentige Lösung des Produkts entsteht. Sobald die eingesetzte Zirkonverbindung aufgelöst ist, ist die Umsetzung beendet. Das neue Zirkonmethacrylat läßt sich durch Kristallisation aus der Lösung gewinnen. Wenn die Kristallisation nicht von selbst eintritt, läßt man, gegebenenfalls nach Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels, abkühlen und trennt das kristallin ausfallende Produkt von der Mutterlauge ab. Es kann z. B. aus Pentan oder Methylenchlorid umkristallisiert werden.

Das neue Zirkonmethacrylat ist in den meisten technisch wichtigen Vinylmonomeren wenigstens in einer für die Vernetzung ausreichenden Konzentration löslich. Unter Vinylmonomeren werden äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit der Gruppe



und ihre Gemische verstanden. Es genügt, wenn das Zirkonmethacrylat in dem Gemisch ausreichend löslich ist. Je nach der erforderlichen Vernetzungsdichte wird die Menge des Zirkonmethacrylats im Bereich zwischen etwa 0,01 und 40 Gew.-% der Vinylmonomeren gewählt. Bevorzugt ist der Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Vernetzte Polymerisate von der in der Europäischen Patentanmeldung 27 857 beschriebenen Art lassen sich unter Verwendung der neuen Zirkonmethacrylate auf sichere und reproduzierbare Weise herstellen.

Beispiel 1

Technische Zirkoncarbonat-Paste wird mit dem 4fachen molaren Überschuß Methacrylsäure in Dichlormethan in Gegenwart von 100 ppm Hydrochinonmonoethyläther suspendiert und unter Rühren 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Zirkoncarbonat unter CO₂-Entwicklung in Lösung und es bilden sich zwei Phasen. Die obere, leicht trübe wäßrige Phase wird verworfen. Die untere organische Phase wird am Rotationsverdampfer bei max. 40°C eingeeengt. Aus dem viskosen Rückstand kristallisiert das gewünschte Produkt innerhalb von 1–3 Tagen aus.
Ausbeute: 63% d. Th.

Beispiel 2

0,2 Mol Zirkonoxiddiacetat wurden unter Rühren bei 90°C in 1 Mol Methacrylsäure gelöst und anschließend bei 80°C im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der viskose Rückstand wurde mit 100 ml Petroleumbenzin (40–60°C) angerührt, dabei schied sich das gewünschte Produkt kristallin ab.
Ausbeute: 64% d. Th.

Beispiel 3

1,5 Mol (n-Propylzirkonat · 2 Propanol) wurden in 1,5 l Toluol mit 6 Mol Methacrylsäure versetzt. Nach Zugabe von 100 g Silica-Trockenperlen (Typ W; BASF) wurde 20 Min. unter Rühren auf ca. 100°C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Filtrat bei 25°C im Ölpumpenvakuum eingeeengt; gegen Destillationsende wurde die Temperatur auf max. 70°C erhöht. Der verbliebene Rückstand wurde mit Cyclohexan angerührt, abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen.
Ausbeute: 469 g = 92,5% d. Th.

PS 31 37 840

Analysewerte

	C(%)	H(%)	Zr(%)	Bromzahl
theor. für Verbindung A	36,5	4,3	27,5	121,6
theor. für Verbindung B	35,5	4,4	27,0	118,3
gef. für Beispiel 1	37,4	4,6	25,2	126
gef. für Beispiel 2	37,2	4,5	27,5	125
gef. für Beispiel 3	37,5	4,5	25,4	115

Verbindung A: $\text{Zr}_4(\text{MAS})_{10}\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 Verbindung B: $\text{Zr}_4(\text{MAS})_{10}\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$